



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :<br><b>A61K 7/48, 7/06</b>  | <b>A1</b> | (11) Numéro de publication internationale: <b>WO 93/01797</b><br>(43) Date de publication internationale: <b>4 février 1993 (04.02.93)</b>  |
| (21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR92/00734</b><br>(22) Date de dépôt international: <b>24 juillet 1992 (24.07.92)</b><br>(30) Données relatives à la priorité:<br><b>91/09438</b> <b>25 juillet 1991 (25.07.91)</b> <b>FR</b><br>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>L'OREAL</b><br><b>[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</b><br>(72) Inventeurs; et<br>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : <b>MONDET, Jean</b><br><b>[FR/FR]; 34, rue Daniel-Fery, F-93700 Drancy (FR).</b><br><b>LION, Bertrand [FR/FR]; 2, rue Denis-Papin, F-93190</b><br><b>Livry-Gargan (FR). CANDAU, Didier [FR/FR]; 5, allée</b><br><b>Nicolas-de-Staël, F-77000 Melun (FR). SIMON, Pascal</b><br><b>[FR/FR]; 97 bis, rue Auber, F-94400 Vitry-sur-Seine</b><br><b>(FR).</b>  |           | (74) Mandataire: <b>STALLA-BOURDILLON, Bernard; Cabinet</b><br><b>Nony &amp; Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).</b><br>(81) Etats désignés: <b>CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH,</b><br><b>DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).</b><br>Publiée<br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i><br><i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i><br><i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i><br><i>reçues.</i> |
| (54) Title: <b>OILY COSMETIC COMPOSITION CONTAINING, AS A THICKNER, AN ASSOCIATION OF TWO COPOLYMERS AND OPTIONALLY CONTAINING AN AMPHIPHILIC RHEOLOGY CORRECTOR</b><br>(54) Titre: <b>COMPOSITION COSMETIQUE HUILEUSE CONTENANT COMME AGENT ÉPAISSISSANT UNE ASSOCIATION DE DEUX COPOLYMERES ET CONTENANT FACULTATIVEMENT UN CORRECTEUR DE RHEOLOGIE AMPHIPHILE</b><br>(57) Abstract<br><p>Use in association, as oil thickeners, in a cosmetic composition comprising an oily phase, of at least one first copolymer including patterns derived from at least one lipophilic monomer and patterns derived from at least one hydrophilic monomer, comprising at least one carboxylic acid or sulphonic grouping, and of at least one second copolymer including patterns derived from at least one lipophilic monomer and patterns derived from at least one hydrophilic monomer comprising at least one amine, amide, alcohol or ether grouping. Said first and second copolymers have a molecular weight of not less than approximately 100 000. The association enables thickened compositions to be obtained, the texture, look and feel of which correspond to a cosmetic use.</p> (57) Abrégé<br><p>Utilisation en association, comme agents épaississants des huiles, dans une composition cosmétique comprenant une phase huileuse, d'au moins un premier copolymère comprenant des motifs dérivés d'au moins un monomère lipophile et des motifs dérivés d'au moins un monomère hydrophile comprenant au moins un groupement acide carboxylique ou sulfonique, et d'au moins un second copolymère comportant des motifs dérivés d'au moins un monomère lipophile et des motifs dérivés d'au moins un monomère hydrophile comprenant au moins un groupement amine, amide, alcool ou éther, lesdits premier et second copolymères ayant une masse moléculaire non inférieure à 100 000 environ. Cette association permet d'obtenir des compositions épaissies ayant notamment une texture, un aspect et un toucher compatibles avec une utilisation en cosmétique.</p> |           |   |

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche                  | FI | Finlande                                   | ML | Mali                  |
| AU | Australie                 | FR | France                                     | MN | Mongolie              |
| BB | Barbade                   | GA | Gabon                                      | MR | Mauritanie            |
| BE | Belgique                  | GB | Royaume-Uni                                | MW | Malawi                |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce                                      | NL | Pays-Bas              |
| BG | Belgique                  | HN | Hongrie                                    | NO | Norvège               |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                    | PL | Pologne               |
| BR | Bresil                    | IT | Italie                                     | RO | Roumanie              |
| CA | Canada                    | JP | Japon                                      | RU | Fédération de Russie  |
| CF | République centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan                |
| CG | Congo                     | KR | République de Corée                        | SE | Suède                 |
| CH | Suisse                    | LI | Liechtenstein                              | SN | Sénégal               |
| CI | Côte d'Ivoire             | LK | Sri Lanka                                  | SU | Union soviétique      |
| CM | Cameroun                  | LU | Luxembourg                                 | TD | Tchad                 |
| CS | Tchécoslovaquie           | MC | Monaco                                     | TG | Togo                  |
| DE | Allemagne                 | MG | Madagascar                                 | US | Etats-Unis d'Amérique |
| DK | Danemark                  |    |  |    |                       |
| ES | Espagne                   |    |  |    |                       |

-1-

\*Composition cosmétique huileuse contenant comme agent épaississant une association de deux copolymères et contenant facultativement un correcteur de rhéologie amphiphile."

5 L'invention a pour objet l'utilisation en association, comme agents épaississants dans une composition cosmétique huileuse, de deux copolymères comprenant des motifs distincts.

On sait que de nombreuses compositions cosmétiques destinées notamment à être appliquées sur la peau, les lèvres, les cils et les  
10 cheveux, se présentent sous la forme de solutions huileuses ou sous la forme d'émulsions. La préparation de ces compositions nécessite généralement l'épaississement de la phase huileuse de façon notamment à en faciliter l'application.

Il est également nécessaire d'épaissir la phase huileuse lorsqu'on  
15 veut obtenir une composition sous la forme d'un gel, par exemple d'un gel anhydre. La formulation sous forme de gel anhydre est utile lorsque les substances présentes dans la composition sont sensibles à l'humidité et/ou à l'oxygène de l'air. On sait en outre que les huiles ont des propriétés cosmétiques très intéressantes (notamment nettoyantes, démaquillantes,  
20 émoullientes), mais que leur utilisation n'est pas commode notamment, car elles sont trop fluides. En fait, leur application est peu agréable lorsqu'elles ne sont pas présentées sous forme de composition huileuse épaissie ou de gel.

Une méthode classique d'épaississement des compositions huileuses  
25 consiste à incorporer une cire dans la phase huileuse. Toutefois, les compositions épaissies à l'aide de cire ont un toucher généralement considéré comme désagréable.

On a également utilisé des techniques d'épaississement des huiles fondées sur l'incorporation de silices, de bentones ou de sels métalliques  
30 d'acides gras, (par exemple sels d'aluminium) de dérivés d'estérification de sucres, (par exemple palmitate de dextrine) etc...

Toutefois, aucun de ces procédés ne permet d'obtenir une composition possédant à la fois la transparence et la consistance d'un gel.

On a maintenant découvert qu'il est possible d'obtenir un  
35 épaississement qui est notamment capable de concilier ces exigences, dans la réalisation de compositions cosmétiques, quelle que soit la nature de l'huile ou du mélange d'huiles utilisé.

On a également découvert que les propriétés rhéologiques et cosmétiques des compositions ainsi obtenues peuvent être modifiées et améliorées, si on le souhaite, grâce à l'utilisation d'un correcteur de rhéologie, et notamment de certains agents amphiphiles, comme cela sera

5 précisé ci-après.

Les gels obtenus selon l'invention n'ont pas une texture cassante, c'est-à-dire qu'ils peuvent être pris facilement avec le doigt en adhérence sur celui-ci et n'ont pas non plus une texture filante, c'est-à-dire qu'ils ne filent pas en s'écoulant comme le fait par exemple un miel liquide.

10 Un des avantages de l'utilisation de polymères pour l'épaississement des compositions cosmétiques est qu'ils ne passent pas la barrière cutanée, de sorte qu'il n'y a pas lieu de redouter une toxicité systémique.

Un autre avantage de l'utilisation des polymères est qu'il est possible d'obtenir un épaississement important avec des quantités

15 relativement faibles d'agent épaississant.

En outre, l'utilisation d'un système reposant sur l'association de deux polymères est que chacun des polymères, avant le mélange, donne des solutions fluides, ce qui facilite les techniques de préparation, en évitant

20 notamment des temps de dissolution importants et en évitant la présence d'impuretés insolubles dans le milieu après mélange.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation en association comme agents épaississants des huiles dans une composition cosmétique comprenant une phase huileuse, d'au moins un premier copolymère

25 comprenant des motifs dérivés d'au moins un monomère lipophile et des motifs A dérivés d'au moins un monomère hydrophile comprenant au moins un groupement acide carboxylique ou sulfonique, et d'au moins un second copolymère comportant des motifs dérivés d'au moins un monomère lipophile et des motifs B dérivés d'au moins un monomère hydrophile comprenant au moins

30 un groupement amine, amide, alcool ou éther, lesdits premier et second copolymères ayant une masse moléculaire non inférieure à 100 000 environ.

Dans des modes de réalisation particuliers, l'utilisation selon l'invention peut encore présenter les caractéristiques suivantes, prises isolément ou, le cas échéant, en combinaison :

35 - dans lesdits premier et second copolymères, la proportion pondérale des motifs dérivés du monomère lipophile est au moins égale à 50 % ;

-3-

- dans lesdits premier et second copolymères, la proportion pondérale des motifs A et des motifs B, respectivement, est au moins égale à 2 % ;
- lesdits motifs A sont dérivés d'au moins un monomère choisi
- 5 parmi les acides carboxyliques et sulfoniques insaturés ;
- lesdits acides carboxyliques insaturés comprennent :
    - les monoacides carboxyliques insaturés,
    - et les diacides carboxyliques insaturés, leurs monoesters et leurs monoamides ;
- 10 - lesdits monoacides carboxyliques insaturés sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique, et/ou lesdits diacides sont choisis parmi l'acide maléique et l'acide itaconique, et/ou lesdits monoesters ou monoamides dérivent respectivement d'alcools ou d'amines ayant de 1 à 22 atomes de carbone ;
- 15 - lesdits acides sulfoniques insaturés sont choisis parmi l'acide acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonique et le méthacrylate de 2-sulfoéthyle ;
- lesdits motifs B sont dérivés d'au moins un monomère hydrophile comprenant un groupement amine répondant à la formule :
- $$\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}_1)]\text{---} \\ \text{CO-M-(CH}_2\text{)}_n\text{-N(R}_2\text{)(R}_3\text{)} \end{array}$$
- 20 dans laquelle :
- M représente -O- ou -NH-,
  - R<sub>1</sub> représente -H ou -CH<sub>3</sub>,
  - n est un nombre de 2 à 20,
- 25 - R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représente indépendamment -H ou un groupement hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone ;
- lesdits motifs B sont dérivés de monomères choisis parmi le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de diéthylaminoéthyle et le N-diméthylaminopropyl méthacrylamide ;
- 30 - lesdits motifs B sont dérivés d'au moins un monomère hydrophile insaturé comprenant un groupement amide, choisis parmi l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, la N-vinyl pyrrolidone et le diacétone acrylamide ;
- les motifs, dérivés de monomères lipophiles, qui sont présents
- 35 dans les deux types de copolymères utilisés selon l'invention, peuvent être des motifs dérivés de monomères utilisés de façon habituelle, notamment en cosmétologie, lorsqu'on veut introduire des motifs lipophiles dans un

polymère. Ces monomères sont par exemple des esters dérivés d'acides insaturés et d'alcools gras à longue chaîne, notamment des acrylates ou méthacrylates de stéaryle ou de lauryle ;

- lesdits copolymères ont une masse moléculaire au moins égale à 200 000 ;
- les proportions pondérales relatives desdits premier et second copolymères dans ladite association, sont dans l'intervalle de 10:90 à 90:10 et en particulier dans l'intervalle de 25:75 à 75:25 ;
- la concentration totale desdits premier et second copolymères dans ladite composition est inférieure à 10 % et en particulier inférieure à 5 % en poids ;
- la concentration totale desdits copolymères doit être suffisante pour obtenir le degré d'épaississement désiré qui est bien entendu variable selon les cas ; généralement la concentration totale desdits copolymères est supérieure à 0,1 % en poids, et peut varier en particulier entre 0,5 et 5 % ; généralement, lorsque la concentration totale desdits copolymères atteint 2 à 3 % environ, on obtient une huile gélifiée (à texture de gel).

Dans l'utilisation selon l'invention, la phase huileuse contient généralement au moins 55%, et de préférence au moins 75 % en poids d'huile(s).

Pour obtenir, selon l'invention, des compositions cosmétiques épaissies, on opère de préférence par mélange d'une solution de l'un des polymères préalablement dissous dans une partie de l'huile ou du mélange d'huiles à épaissir, avec une solution de l'autre polymère dans l'autre partie de l'huile ou du mélange d'huiles à épaissir.

De préférence, on ajoute les autres ingrédients liposolubles de la composition, l'on dissout chaque copolymère dans une partie de l'huile, ou du mélange d'huiles, à épaissir, et l'on mélange ensuite les deux solutions obtenues.

A l'exception de cette particularité, les compositions cosmétiques épaissies obtenues selon l'invention sont préparées selon les méthodes usuelles.

Lorsque les compositions finales sont des émulsions, en particulier des émulsions eau-dans-l'huile (E/H), on prépare bien entendu la phase huileuse, comme indiqué ci-dessus, avant de préparer l'émulsion avec une phase aqueuse.

-5-

On a en outre découvert qu'il est possible d'améliorer les propriétés des compositions huileuses épaissies ainsi obtenues, lorsque cela est estimé nécessaire ou souhaitable, à l'aide d'un agent correcteur de rhéologie. C'est le cas notamment lorsque le gel obtenu est trop visqueux et a tendance à être cassant, ou lorsqu'il est moins visqueux mais peu souple et très filant. On a découvert notamment que certains agents amphiphiles non ioniques sont susceptibles d'améliorer les propriétés rhéologiques et cosmétiques des compositions de l'invention, en leur conférant un comportement rhéologique de type pseudo-plastique qui permet de développer à bas gradient de vitesse des contraintes compatibles avec la prise du produit et avec son étalement. On entend par contrainte, la force qu'oppose le produit à une sollicitation extérieure, et par gradient de vitesse, la variation spatiale de la vitesse de déformation du produit. On obtient ainsi des textures gélifiées préhensiles et non filantes. Sans introduction d'agent amphiphile, les contraintes développées à bas gradient risquent d'être soit élevées, caractérisant un gel solide et cassant, soit faibles, caractérisant un gel filant. On obtient donc, grâce à l'invention, des textures particulièrement bien adaptées à des produits cosmétiques, notamment des gels préhensiles et non filants.

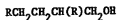
Les compositions de l'invention peuvent donc contenir un agent correcteur de rhéologie. L'agent correcteur de rhéologie est notamment un agent amphiphile non ionique ayant une valeur de HLB comprise entre 12 et 40 environ. Cet agent amphiphile est de préférence utilisé sous forme hydratée, c'est-à-dire en présence d'une certaine quantité d'eau et, éventuellement, en présence d'un alcool soluble dans l'eau. L'alcool soluble dans l'eau est par exemple l'éthanol, l'isopropanol, ou un polyol tel que le glycérol, le propylène glycol, le butanediol-1,3, le sorbitol, le glucose, etc...

Les agents amphiphiles non ioniques utilisables comme agents correcteurs de rhéologie selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi :

- les esters d'acides gras et de sorbitan polyoxyéthyléné,
- les esters d'acides gras et de glycérol polyoxyéthyléné,
- les esters d'acides gras et de propylène glycol polyoxyéthyléné,
- les alkyl éthers polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés,
- les alkyl phényl éthers polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés,
- les alcools de Guerbet polyoxyéthylénés.

Les composés amphiphiles mentionnés ci-dessus sont des composés connus.

On rappelle que les alcools de Guerbet sont des alcools de formule :



dans laquelle R représente notamment un groupement alkyle à longue chaîne, par exemple un groupement octyl-2 dodécyle. Les éthers polyoxyéthylénés de ces alcools sont préparés selon les méthodes usuelles.

Les agents amphiphiles non ioniques sont introduits en quantité suffisante pour conférer les propriétés rhéologiques souhaitées. Cette quantité suffisante peut être déterminée dans chaque cas par de simples expériences de routine. Généralement cette quantité représente de 1 à 10 % en poids, le plus souvent de 4 à 6 % en poids, par rapport au poids de la phase huileuse.

Il convient de noter que la quantité d'eau mentionnée ici est la quantité d'eau utilisée pour l'hydratation de l'agent amphiphile, c'est-à-dire l'eau introduite en même temps que l'agent amphiphile non ionique. La composition finale peut naturellement contenir des quantités plus importantes d'eau lorsqu'elle se présente sous la forme d'une émulsion.

Les compositions de l'invention, contenant l'agent correcteur de rhéologie mentionné ci-dessus, sont donc notamment celles dont la phase huileuse contient (% en poids, total 100 %) :

- mélange épaississant de copolymères : 0,5-10 % (de préférence 2-4 %)
- agent amphiphile non ionique : 1-10 % (de préférence 4-6 %)
- eau : 1-10 % (de préférence 4-6 %)
- huile(s) : 55-95 % (de préférence 75-85 %)
- et facultativement : alcool soluble dans l'eau : 1-10 % (de préférence 2-6 %).

Pour préparer ces compositions, la phase huileuse contenant les copolymères peut être chauffée avant son introduction dans l'agent amphiphile non ionique, de préférence hydraté et contenant éventuellement un alcool. On peut aussi ajouter un seul des copolymères dans l'huile avant l'introduction dans l'agent amphiphile et compléter ensuite avec le deuxième copolymère.

L'effet observé avec l'agent amphiphile non ionique, en présence du mélange de copolymères épaississants, est surprenant car, en l'absence desdits copolymères, l'agent amphiphile à la concentration à laquelle il est



-7-

utilisé, ne permet pas une gélification de l'huile : il y a décantation et recristallisation de l'agent amphiphile. De même l'effet rhéologique de l'agent amphiphile non ionique n'est pas observé lorsqu'il est utilisé en présence d'un autre système épaississant des huiles, tel que la palmitate de dextrine ou les sels d'acides gras et d'aluminium.

Les huiles utilisées seules ou en mélanges dans les compositions obtenues selon l'invention peuvent être notamment :

- des hydrocarbures, y compris des huiles minérales, tels que les huiles de paraffine, les huiles de vaseline, le polyisobutylène hydrogéné tel que celui vendu par la Société NIPPON OIL sous la marque "Parleam", les hydrocarbures ramifiés tels que ceux vendus sous la dénomination "ISOPAR" ;
  - les triglycérides, en particulier les huiles végétales, telles que l'huile de tournesol, de sésame, de colza, d'amande douce, de calophyllum, de palme, d'avocat, de jojoba, d'olive, de ricin, ou les huiles de germes de céréales comme l'huile de germes de blé ;
  - divers esters huileux dérivés d'acide et/ou d'alcool à longue chaîne, tels que l'huile de Purcelin, le myristate d'isopropyle, de butyle ou de cétyle, le palmitate d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle, le stéarate d'isopropyle, de butyle, d'octyle, d'hexadécyle ou d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol, l'adipate de di-isopropyle et les mélanges d'esters benzoïques en C<sub>12</sub> et C<sub>15</sub> vendus sous la dénomination "FINSOLV TN" par la Société WITCO, etc ;
  - les huiles animales comme le perhydrosqualène ;
  - les huiles de silicone comme les diméthylpolysiloxanes, les phényldiméthicones, les cyclométhicones, les alkyl diméthicones, etc ...
  - les alcools à longue chaîne tels que les alcools oléique, linoléique, linolénique et isostéarylique, ou l'octyl-dodécanol ;
  - les esters dérivés d'acide lanolique tels que le lanolate d'isopropyle ou d'isocétyle ;
  - les acétylglycérides, les octanoates et décanoates d'alcools ou de polyalcools (notamment de glycol ou de glycérol), et les ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, par exemple le ricinoléate de cétyle.
- On peut incorporer aux huiles diverses substances lipophiles dites actives, bénéfiques pour la peau, telles que le tocophérol et ses esters, les esters gras d'acide ascorbique, l'acide 18-bétaglycyrrhétinique, les céramides, les substances filtres absorbant l'ultraviolet, les antioxydants, etc...

L'une des caractéristiques des copolymères épaississants utilisés selon l'invention est qu'ils sont solubles dans les huiles généralement utilisées dans les compositions cosmétiques, à l'exception de certaines huiles de silicone utilisées seules.

- 5 De préférence, les huiles de silicone et les huiles végétales riches en triglycérides sont utilisées en mélange avec au moins 10 % d'une autre huile (notamment une huile minérale ou un ester d'acide gras ou d'alcool gras).

- 10 L'invention a également pour objet une composition cosmétique comportant une phase huileuse épaissie grâce à l'association de deux copolymères tels que définis précédemment.

L'invention a aussi pour objet une composition ainsi épaissie contenant en outre un agent correcteur de rhéologie tel que défini ci-dessus.

- 15 Les compositions selon l'invention constituent notamment des compositions anhydres (huiles, sticks ou gels anhydres), des huiles gélifiées, ou encore des émulsions eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau.

- Les compositions de l'invention constituent par exemple des huiles démaquillantes, des rouges à lèvres, des mascaras anhydres, des gels ou huiles parfumés, des huiles capillaires traitantes (anti-chute des cheveux, 20 antipelluculaires, défrisantes, etc...), des gels ou huiles pré-bronzants, des gels ou huiles solaires, des sticks solaires, des sticks déodorants, des gels déodorants huileux, des gels huileux aromatiques pour soins de la bouche (avec ou sans bactéricides), des huiles moussantes pour les cheveux ou pour le bain, des fonds de teint.

- 25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### EXEMPLES DE PREPARATION

- 30 EXEMPLE 1 : Synthèse de copolymères par polymérisation en solution  
Méthode générale : Dans un réacteur de 500 ml avec agitation mécanique centrale, thermomètre, réfrigérant et introduction d'azote, on ajoute successivement les monomères, le solvant ou le mélange de solvants et enfin, l'amorceur de polymérisation. On agite à température ambiante pour obtenir 35 une solution homogène. On fait barboter de l'azote dans la réaction et on commence à chauffer le milieu jusqu'à la température réactionnelle désirée ; la montée en température est faite en 30 min. On maintient ensuite

-9-

l'agitation, l'introduction d'azote et la température réactionnelle choisie pendant 10 heures. Le milieu réactionnel est ensuite ramené à la température ambiante. On purifie le polymère par précipitation dans un non solvant du produit formé mais bon solvant des restes de monomères n'ayant pas réagi.

Séchage sous vide en étuve à température inférieure ou égale à 80°C jusqu'à poids constant.

Les monomères utilisés sont désignés par les abréviations

suivantes :

ALAU : acrylate de lauryle

AMA : acide méthacrylique

MAS : méthacrylate de stéaryle

AA : acide acrylique

MADAME : méthacrylate de diméthylaminoéthyle

ADAE : acrylate de diéthylaminoéthyle

NVP : N-vinyl pyrrolidone

AM : acrylamide

MAEH : méthacrylate d'éthyle hexyle

NDAM : N-dodécylacrylamide

NTBA : N-t-butyl acrylamide

NTOA : N-t-octyl acrylamide

ANIT : anhydride itaconique

DAAM : diacétone acrylamide

L'amorceur utilisé est l'azo bis-isobutyronitrile à des concentrations de 0,5 à 0,7 %.

Les solvants utilisés sont des mélanges de toluène et d'éthanol sauf à l'exemple 13 (tétrahydrofuranne).

L'agent précipitant est l'éthanol, sauf aux exemples 10 à 12, le méthanol aux exemples 10 et 12 ; et un mélange 50:50 de méthanol et d'eau à l'exemple 11.

La température réactionnelle est de 60 °C (exemples 1-3) ou de 65°C (exemples 4-14).

Les résultats sont résumés dans le tableau I suivant.

L'indication T:x % signifie que l'on a utilisé comme solvant un mélange toluène-éthanol contenant x % de toluène, et donc (100 - x) % d'éthanol.

TABLEAU I

| Exemples<br>n° | Monomères                            | Solvant    | Concentration<br>des monomères | Rendement |
|----------------|--------------------------------------|------------|--------------------------------|-----------|
| 5              | 1 MAS.....95 %<br>AMA..... 5 %       | T = 74 %   | 57 %                           | 97 %      |
|                | 2 MAS.....95 %<br>MADAME..... 5 %    | T = 74 %   | 57 %                           | 90 %      |
| 10             | 3 ALAU.....95 %<br>AMA..... 5 %      | T = 74 %   | 57 %                           | 90 %      |
|                | 4 MAS.....93 %<br>AA..... 7 %        | T = 74 %   | 59 %                           | 87 %      |
|                | 5 MAS.....96 %<br>AA..... 4 %        | T = 74 %   | 59 %                           | 89 %      |
| 15             | 6 MAS.....83 %<br>ADAE.....17 %      | T = 86 %   | 59 %                           | 83 %      |
|                | 7 MAS.....86 %<br>NVP.....14 %       | T = 86 %   | 59 %                           | 84 %      |
| 20             | 8 MAS.....96,5 %<br>AM.....3,5 %     | T = 76,5 % | 54 %                           | 92 %      |
|                | 9 MAEH.....93,7 %<br>MADAME... 6,3 % | T = 85 %   | 55,5 %                         | 90 %      |
|                | 10 NDAM.....94 %<br>MADAME..... 6 %  | T = 85 %   | 55,5 %                         | 74 %      |
| 25             | 11 NTBA.....94 %<br>MADAME..... 6 %  | T = 65 %   | 42 %                           | 84 %      |
|                | 12 NTOA.....94 %<br>MADAME..... 6 %  | T = 58 %   | 39 %                           | 92 %      |
| 30             | 13 MAS.....94,4 %<br>ANIT..... 5,6 % | THF        | 59 %                           | 90 %      |
|                | 14 MAS.....75 %<br>DAAM.....25 %     | T = 73 %   | 57 %                           | 91 %      |

35 EXEMPLE 15 : Polymérisation en suspension

Dans un réacteur, on introduit 250 g d'eau distillée, 2,5 g d'hydroxyéthylcellulose et 0,13 g de mercaptoéthanol. On effectue la

-11-

dissolution sous agitation et barbotage d'azote et on chauffe à 80°C. On introduit alors sous agitation 95 g de MAS préchauffé à 40°C et 5 g d'AMA.

Au bout de 5 minutes, on ajoute 0,5 ml de t-butylperoxy-2 éthylhexanoate.

- 5           Au bout de 8 heures à 80°C, on ramène à température ambiante en refroidissant sous agitation. On filtre et lave les perles obtenues avec deux fois 1 l d'eau contenant 0,4 % de laurylsulfate de sodium puis à l'eau distillée et on sèche.

Rendement : 90 %.

10

EXEMPLE 16 : Polymérisation en suspension

Dans un réacteur, on introduit 250 g d'eau distillée, 50 g de chlorure de sodium, 4 g d'hydroxyéthylcellulose et 0,16 g de mercaptoéthanol. On dissout sous agitation et barbotage d'azote. On chauffe  
15           à 80°C. On introduit alors 90,8 g de MAS préchauffé à 40°C et 9,2 g de MADAME. Au bout de 5 minutes d'agitation, on ajoute 0,5 ml de t-butylperoxy-2 éthylhexanoate. On termine comme indiqué à l'exemple précédent.

Rendement : 78 %.

20

EXEMPLE 17 : Polymérisation en émulsion

Dans un réacteur, on introduit 298 g d'eau distillée, 4 g d'hydroxyéthylcellulose. On dissout sous agitation et barbotage d'azote, on chauffe à 50°C. On introduit alors 46 g de stéarate de vinyle, 5,8 g d'acide  
25           crotonique et 2,5 g de peroxyde de lauroyle. On chauffe à 75°C pendant 15 heures. On ramène ensuite à température ambiante, on filtre les perles et on les lave deux fois dans un litre d'eau. Le polymère après séchage est obtenu avec un rendement de 86%.

- 30           EXEMPLES 18 à 20 : On a préparé de façon analogue, par polymérisation en solution, les copolymères PA1, et PA2 dont la composition est donnée aux exemples F24-F27 ci après.

EXEMPLES DE FORMULATION

35

Pour chacun des exemples de formulation décrite ci-dessous, on procède de la façon suivante : on dissout au préalable l'un des polymères

-12-

dans une partie du mélange d'huiles considéré, en chauffant s'il le faut pour accélérer la dissolution.

- L'autre polymère est dissous de la même façon dans une autre partie du mélange d'huiles. On mélange les deux solutions obtenues pour  
 5 obtenir un milieu épaissi. On ajoute ensuite les autres ingrédients éventuels.

EXEMPLE F1 : Huile moussante capillaire épaissie

Cette composition a la formulation suivante :

|    |  |        |
|----|--|--------|
| 10 | - Polymère selon l'exemple 15.....   | 1,0 g  |
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....   | 1,0 g  |
|    | - Mélange lauryléther sulfate de monoisopropanol amine/<br>diéthanolamide d'acide de coprah (50/50) vendu sous la<br>dénomination de TEXAPON WK99 par la Société HENKEL..... | 35,0 g |
| 15 | - Huile de vaseline légère HZ N°25 vendue par la<br>Société GEERAERT MATTHYS.....  | 25,0 g |
|    | - Tertibutyl 4-Hydroxyanisole.....   | 0,05 g |
|    | - Ditertibutyl 4-Hydroxytoluène.....   | 0,05 g |
|    | - Parahydroxybenzoate de propyle.....  | 0,2 g  |
| 20 | - Huile de colza raffinée désodorisée.....qsp  | 100 g  |

Viscosité de la composition 460 cp (0,46 Pa.s)

Cette huile épaissie s'applique sur cheveux mouillés et sales.

- 25 Elle possède un bon pouvoir moussant et détergent et permet d'obtenir un bon démêlage des cheveux mouillés et une facilité de mise en forme de ces cheveux.

EXEMPLE F2 : Soin pour cheveux de type africain

Cette composition a la formulation suivante :

|    |   |        |
|----|---|--------|
| 30 | - Polymère selon l'exemple 15.....  | 1,25 g |
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....  | 1,25 g |
|    | - Huile de vaseline légère HZ N°25 vendue par la<br>Société GEERAERT MATTHYS.....   | 57,5 g |
| 35 | - Cyclopentadiméthylsiloxane vendue sous la dénomination<br>de SILBIONE HUILE 700 45 V5 par la Société RHONE POULENC C..... | 40,0 g |

-13-

Viscosité de la composition : 650 cp (0,65 Pa.s)

Ce produit se présente sous forme d'un gel transparent et s'applique sur cheveux mouillés, facilite le démêlage et apporte douceur et  
5 brillance aux cheveux séchés.

EXEMPLE F3 : Huile protectrice capillaire

Cette composition a la formulation suivante :

|    |  |        |
|----|--|--------|
|    | - Polymère selon l'exemple 15.....   | 1,0 g  |
| 10 | - Polymère selon l'exemple 16.....   | 1,0 g  |
|    | - Hydrocarbures isoparaffiniques vendu sous la dénomination d'ISOPARH par la Société EXXON.....                        | 57,0 g |
|    | - Cyclopentadiméthylsiloxane vendue sous la dénomination de SILBIONE HUILE 700 45 V5 par la Société RHONE POULENC..... | 40,0 g |
| 15 | - 2-Hydroxy 4-méthoxy benzophénone vendue sous la dénomination d'UVINUL M40 par la Société BASF.....                   | 1,0 g  |

Viscosité de la composition : 3100 cp (3,1 Pa.s)

20 Cette huile à l'aspect gélifié s'applique sur cheveux humides.  
Après rinçage, les cheveux sont doux et lisses.

EXEMPLE F4 : Huile moussante parfumée pour le bain

Cette composition a la formulation suivante :

|    |  |        |
|----|--|--------|
| 25 | - Polymère selon l'exemple 15.....   | 1,5 g  |
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....   | 1,5 g  |
|    | - Mélange lauryl-éther sulfate de monoisopropanol amine/diéthanolamide d'acide de coprah (50/50) vendu sous la dénomination de TEXAPON WM99 par la Société HENKEL..... | 40,0 g |
| 30 | - Monolaurate de sorbitane oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de TWEEN 20 par la Société ICI.....                                    | 5,0 g  |
|    | - Huile de sésame vierge.....  | 25,0 g |
|    | - Ditertiobutyl-4 Hydroxytoluène.....  | 0,1 g  |
| 35 | - Tertiobutyl-4 Hydroxyanisole.....  | 0,04 g |
|    | - Parahydroxybenzoate de propyle.....  | 0,15 g |
|    | - Parfum.....  | 1,0 g  |

-14-

- Huile de colza raffinée désodorisée.....qsp 100 g

Cette huile de bain s'utilise en baignoire à raison de 10 g pour 100 l d'eau.

5 Elle confère en final à la peau douceur et aspect satiné.

EXEMPLE F5 : Fond de teint (émulsion E/H)

Cette composition a la formulation suivante :

|    |   |         |
|----|---|---------|
|    | - Polymère selon l'exemple 15.....        | 0,15 g  |
| 10 | - Polymère selon l'exemple 16.....        | 0,15 g  |
|    | - Myristate d'isopropyle.....             | 11,00 g |
|    | - Petrolatum.....                         | 4,00 g  |
|    | - P.E.G. 7 Hydrogenated castor oil.....   | 3,00 g  |
|    | - Cire d'abeilles.....                    | 7,50 g  |
| 15 | - Paraben.....                            | 0,12 g  |
|    | - Tertibutyl-4-hydroxy anisole (BHA)..... | 0,15 g  |
|    | - Oxyde de fer.....                       | 1,50 g  |
|    | - Oxyde de titane.....                    | 11,50 g |
|    | - Octyldiméthyl PABA*.....                | 1,00 g  |
| 20 | - Cyclomethicone.....                     | 9,50 g  |
|    | - Eau.....                                | 38,35 g |
|    | - Propylène glycol.....                   | 4,00 g  |
|    | - Diazolidinylurée.....                   | 0,20 g  |
|    | - Sulfate de magnésium.....               | 0,70 g  |
| 25 | - Amidon de maïs.....                     | 7,00 g  |
|    | - Alcool phényléthylque.....              | 0,18 g  |
|    | TOTAL                                     | 100 g   |

\* PABA : Paradiméthylaminobenzoate d'éthyl-2 hexyle.

30 EXEMPLE F6 : Fond de teint

Même formule qu'à l'exemple 5 avec le couple de polymères.

|  |                                    |        |
|--|------------------------------------|--------|
|  | - Polymère selon l'exemple 3.....  | 0,15 g |
|  | - Polymère selon l'exemple 16..... | 0,15 g |



-15-

EXEMPLE F7 : Rouge à lèvres

|    |   |         |
|----|---|---------|
|    | - Polymère selon l'exemple 3.....                 | 0,30 g  |
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....                | 0,30 g  |
|    | - Octylhydroxystéarate.....                       | 13,20 g |
| 5  | - Octylstéarate.....                              | 6,60 g  |
|    | - Huile de ricin.....                             | 6,60 g  |
|    | - Huile de vaseline.....                          | 13,20 g |
|    | - 3,5 Di-tertiobutyl-4-hydroxy toluène (BHT)..... | 0,10 g  |
|    | - Lanoline.....                                   | 22,60 g |
| 10 | - Vinylacétate/allyl stéarate copolymère.....     | 11,30 g |
|    | - Cire de carnauba.....                           | 2,80 g  |
|    | - Cire microcristalline.....                      | 11,30 g |
|    | - F D et C Yellow n°6.....                        | 7,30 g  |
|    | - D et C Red n°7.....                             | 2,00 g  |
| 15 | - Oxyde de fer.....                               | 1,50 g  |
|    | - Oxyde de titane.....                            | 0,65 g  |
|    | - Parfum.....                                     | 0,25 g  |
|    | TOTAL   | 100 g   |

EXEMPLE F8 : Mascara

|    |                                    |        |
|----|------------------------------------|--------|
| 20 | - Cire de paraffine.....           | 27,7 g |
|    | - Acide stéarique.....             | 3,8 g  |
|    | - Amidon.....                      | 1,3 g  |
|    | - Oxyde de fer.....                | 6,3 g  |
|    | - Isoparaffine.....                | 59,6 g |
| 25 | - Polymère selon l'exemple 16..... | 0,65 g |
|    | - Polymère selon l'exemple 15..... | 0,65 g |

EXEMPLE F9 : Huile démaquillante

|    |  |         |
|----|--|---------|
|    | Solution A : Isohexadécane.....                      | 48,75 g |
| 30 | Copolymère acrylate de Lauryle/acide méthacrylique.. | 1,5 g   |
|    | selon l'exemple 3.                                   |         |
|    | Solution B : Isohexadécane.....                      | 48,75 g |
|    | Méthacrylate de stéaryle/M.A.D.A.M.E.....            | 1 g     |
|    | selon l'exemple 16.                                  |         |

-16-

## Mode opératoire :

Les solutions A et B sont préparées à 80°C sous agitation magnétique.

- 5 - Quand A et B sont limpides, les mélanger doucement à 80°C sous agitation magnétique. Laisser agiter à cette température pendant environ 2 heures.

- Arrêter l'agitation et laisser refroidir à température ambiante. On obtient un gel huileux transparent.

10 EXEMPLE F10 : Formule solaire

- Polymère selon l'exemple 3..... 1,25 g
- Polymère selon l'exemple 16..... 1,25 g
- 3',5' ditertiobutyl-4'hydroxy-3 benzyldène camphre..... 1,5 g
- Finsolv TN.....qsp 100 g

15

EXEMPLE F11 : Formule après-soleil

- Polymère selon l'exemple 16..... 1 g
- Polymère selon l'exemple 3..... 1,5 g
- Bisabolol..... 0,5 g
- Huile de vaseline.....qsp 100 g

20

EXEMPLE F12 : Formule solaire avec filtre UVA

- Polymère selon l'exemple 16..... 1,5 g
- Polymère selon l'exemple 15..... 1 g
- 25 - Parsol 1789 (Tertiobutyl méthoxydibenzoylmethane)  
commercialisé par GIVAUDAN..... 1,25 g
- Myristate d'isopropyle..... 20 g
- Huile de vaseline.....qsp 100 g

30 EXEMPLE F13 : Formule solaire avec filtre UVB

- Polymère selon l'exemple 3..... 1,125 g
  - Polymère selon l'exemple 16..... 0,75 g
  - Witiconol APM \*..... 24 g
  - Uvinul T150 (2,4,6 trianilinoparacarbo-2'-éthylhexyl-  
1'-oxy-1,3,5-triazine)..... 1 g
  - 35 - Parleam \*\*.....qsp 100 g
- \*(Polypropylène glycol éther de l'alcool myristique)

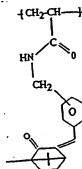
commercialisé par WITCO ORGANICS,

\*\* (Polyisobutène hydrogéné) commercialisé par NIPPON OIL.

EXEMPLE F14 : Formule solaire avec polymère filtre

- |   |   |        |
|---|---|--------|
| 5 | - Polymère selon l'exemple 16.....                      | 1,25 g |
|   | - Polymère selon l'exemple 3.....                       | 1,25 g |
|   | - Homopolymère dérivé de polyacrylamide                 |        |
|   | contenant des motifs de formule I.....                  | 1,25 g |
|   | - Ester palmitique du 2-éthyl hexyl glycérol éther..... | 100 g  |

10



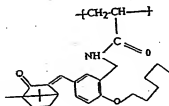
FORMULE I

15

20 EXEMPLE F15 : Formule solaire avec polymère filtre

- |    |   |       |
|----|---|-------|
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....      | 1,5 g |
|    | - Polymère selon l'exemple 15.....      | 1,5 g |
|    | - Homopolymère dérivé de polyacrylamide |       |
|    | contenant des motifs de formule II..... | 1,5 g |
| 25 | - Myristate d'isopropyle.....           | 100 g |

30



FORMULE II

EXEMPLE F16 : Huile antimoustique

- |    |   |        |
|----|---|--------|
| 35 | - Polymère selon l'exemple 15.....      | 1,0 g  |
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....      | 1,0 g  |
|    | - Huile essentielle de citronnelle..... | 10,0 g |

-18-

- Silicone volatile 700 45 V5 (Rhône Poulenc) commercialisé  
sous le nom de CYCLOMETHICONE..... 40,0 g
- Huile de vaseline.....qsp 100 g

5 EXEMPLE F17 : Gel anti-inflammatoire contenant un corticoïde  
en milieu lipophile

- Parleam..... 67,78 g
- Myristate d'isopropyle..... 30 g
- Polymère selon l'exemple 15..... 1 g
- 10 - Polymère selon l'exemple 16..... 1 g
- 17 butyrate d'hydrocortisone..... 0,2 g
- BHA..... 0,002 g

EXEMPLE F18 : Gel pour le traitement du psoriasis contenant du dithranol

- 15 - Huile de vaseline fluide..... 60,4 g
- Cyclométhicone..... 35 g
- Polymère selon l'exemple 3..... 1,75 g
- Polymère selon l'exemple 16..... 1,75 g
- Dithranol..... 1 g
- 20 - BHA..... 0,05 g
- BHT..... 0,05 g

Formule F19 : Formule solaire

- Polymère selon l'exemple 3..... 0,5 g
- 25 - Polymère selon l'exemple 16..... 0,5 g
- 3',5' ditertiobutyl-4' hydroxy-3 benzylidène camphre..... 0,5 g
- Simmowax A0..... 3 g
- Mélange mono et distéarate de glycérol non auto émulsionnable.. 1 g
- Alcool cétylique..... 1 g
- 30 - Huile silicone 700 47V 300..... 1 g
- Finsoiv TN..... 10 g
- Glycérine..... 20 g
- Conservateur.....qs
- Eau purifiée.....qsp 100 g

EXEMPLE F20 : Formule après-soleil

|    |   |        |
|----|---|--------|
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....                                | 0,75 g |
|    | - Polymère selon l'exemple 15.....                                | 0,75 g |
|    | - Bisabolol.....  | 0,5 g  |
| 5  | - Sinnowax AO.....  | 3 g    |
|    | - Mélange mono et distéarate de glycérol non auto émulsionnable.. | 1 g    |
|    | - Alcool cétylique.....   | 1 g    |
|    | - Huile de vaseline.....  | 9 g    |
|    | - Glycérine.....  | 20 g   |
| 10 | - Conservateur.....qs   |        |
|    | - Eau purifiée.....qsp  | 100 g  |

EXEMPLE F21 : Formule antisolaires

|    |   |       |
|----|---|-------|
| 15 | - Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate d'aluminium<br>vendu sous la dénomination MICRO TIO <sub>2</sub> MT 100T par la<br>Société TAYCA..... | 5 g   |
|    | - Polymère selon l'exemple 16.....  | 0,4 g |
|    | - Polymère selon l'exemple 3.....   | 0,4 g |
|    | - Arlacel 780.....  | 5 g   |
| 20 | - Huile de vaseline.....  | 14 g  |
|    | - Finsolv TN.....   | 6 g   |
|    | - Glycérine.....  | 4 g   |
|    | - Sulfate de magnésium.....   | 0,7 g |
|    | - Conservateur.....qs   |       |
| 25 | - Eau purifiée.....qsp  | 100 g |

EXEMPLE F22 : Formule antisolaires

|    |                                    |       |
|----|------------------------------------|-------|
|    | - Uvinul T150.....                 | 1 g   |
|    | - Polymère selon l'exemple 16..... | 0,6 g |
| 30 | - Polymère selon l'exemple 15..... | 0,6 g |
|    | - Arlacel 780.....                 | 5 g   |
|    | - Witconol APM.....                | 20 g  |
|    | - Glycérine.....                   | 4 g   |
|    | - Sulfate de magnésium.....        | 0,7 g |
| 35 | - Conservateur.....qs              |       |
|    | - Eau purifiée.....qsp             | 100 g |

-20-

EXEMPLE F23 : Formule antisolaire

|   |                                    |       |
|---|------------------------------------|-------|
|   | - Parsol 1789.....                 | 1,5 g |
|   | - Polymère selon l'exemple 16..... | 1 g   |
|   | - Polymère selon l'exemple 3.....  | 1 g   |
| 5 | - Myristate d'isopropyle.....      | 20 g  |
|   | - Conservateurs.....q <sup>s</sup> |       |
|   | - Arlacel 780.....                 | 5 g   |
|   | - Eau purifiée.....q <sup>sp</sup> | 100 g |

10 EXEMPLE F 24 à F27 : Préparations gélifiées

PA1 : polymère obtenu à partir des monomères : méthacrylate de stéaryle, acide méthacrylique, acrylate de lauryle (56,6: 3,4:40).

15 PA2 : polymère obtenu à partir des monomères : acrylate de lauryle, acide méthacrylique (96,6:3,4)

A l'aide de ces copolymères on a obtenu les préparations gélifiées (F24 à F27) suivantes :

| 20 | <u>EXEMPLE F :</u>  | 24    | 25   | 26    | 27   |
|----|---|-------|------|-------|------|
|    | PA1 .....   | 1,165 | 1,75 | 1,165 | 0,6  |
|    | PA2 .....   | 1,165 | 1,75 | 1,165 | 1,2  |
|    | Polymères de l'exemple 2 .....  | 2,34  | 3,5  | 2,34  | 1,8  |
| 25 | Huile de vaseline .....   | 72    | 69,5 | 38,17 | 28,6 |
|    | Cetearyl octanoate et isopropyl myristate (90/10)                       | 0     | 0    | 33,66 | 0    |
|    | (DUB liquide 85 IP des STEARINERIES de DUBOIS)                          |       |      |       |      |
| 30 | Volatil silicone (D.C. Fluid 245)                                       | 0     | 0    | 0     | 25   |
|    | Triglycérade caprylique/caprique (Mygliol 812 de HULS) .....            | 0     | 0    | 0     | 26,3 |
|    | Octyl 2 dodécyléther oxyéthyléné (250E) (Emalex OD25 de NIRON EMULSION) | 9,33  | 9,4  | 9,4   | 7    |
| 35 | Eau .....   | 9,33  | 9,4  | 9,4   | 6    |
|    | Glycérol .....  | 4,67  | 4,7  | 4,7   | 3,5  |

-21-

Ces gels (F24 à F27) sont souples à la prise et s'étalent bien. On les utilise de préférence dans des émulsions pour épaissir et stabiliser celles-ci comme indiqué ci-dessous.

5 EXEMPLE 28 : Emulsion E/H

|    |   |  |       |
|----|---|--|-------|
|    |   | Lanolate de magnésium - huile de vaseline<br>(50/50)   |       |
|    |   | (Mexanyl GO de CHIMEX) .....   | 5,7   |
| 10 | A | Lanoline hydrogénée (SUPERSAT de RITA) .....   | 6,65  |
|    |   | Palmitate d'éthyl-2 hexyle glycéryl éther<br>(octoxyglycéryl palmitate) .....                            | 2     |
|    |   | Alcool de lanoline - huile de vaseline (15/85)<br>(AMERCHOL L 101 de AMERCHOL) .....                     | 3     |
| 15 |   | Huile de vaseline .....  | 9,25  |
|    |   | Ceterayl octanoate - isopropyle myristate (90/10))<br>(DUB LIQUIDE 85 IP des STEARINERIES de DUBOIS) ... | 7,95  |
|    | B | Eau .....  | 50,45 |
| 20 | C | Préparation gélifiée F 24 .....  | 15    |

On prépare la phase grasse A, on y ajoute l'eau (phase B) et lorsque l'émulsion est formée, on y introduit la phase C à une température inférieure à 40 °C sous faible agitation. On obtient une crème blanche agréable à étaler.

25

EXEMPLE F 29 : EMULSION

|    |   |  |      |
|----|---|--|------|
|    | A | Isostéarate de sorbitane (Arlacel 987) de ICI) ... | 5    |
| 30 |   | Huile de vaseline .....                            | 15,4 |
|    |   | Propylène glycol .....                             | 3    |
|    | B | Sulfate de magnésium .....                         | 0,6  |
|    |   | Eau .....  | 65   |
| 35 | C | Préparation gélifiée F25 .....                     | 11   |

-22-

On prépare la phase grasse A, on y ajoute la phase aqueuse B, et après obtention de l'émulsion, on y introduit la phase C à une température inférieure à 40 °C sous faible agitation. On obtient une crème blanche agréable à l'application et qui pénètre bien.

5

EXEMPLE F 30 : Emulsion E/H:

|    |   |   |      |
|----|---|---|------|
| 10 | A | Mono-diglycéryl d'isostéaryl succinate (Inwitor 780K de HULS) | 5    |
|    |   | Huile de vaseline .....                                       | 11,2 |
|    |   | Caprylique-caprique triglycéride (Mygliol 812 de HULS)        | 9,3  |
|    |   | Volatil silicone (D.C. Fluid 245) .....                       | 4,5  |
| 15 | B | Eau .....   | 48   |
|    |   | Sulfate de magnésium .....                                    | 2    |
|    |   | Glycérol .....  | 3    |
|    |   | Amidon de maïs .....  | 7    |
|    | C | Préparation gélifiée F 27 .....                               | 10   |

On prépare cette crème comme indiqué dans les exemples précédents. On obtient une crème blanche et onctueuse, agréable à utiliser.

20

EXEMPLE F 31 : EMULSION E/H :

|    |   |   |    |
|----|---|---|----|
| 25 | A | Mono-diglycéryl d'isostéaryl succinate (Inwitor 780K de HULS) | 5  |
|    |   | Polyphényl méthyl siloxane (Silbione 70633V30-RHONE-POULENC)  | 7  |
|    |   | Caprylique-caprique triglycéride (Mygliol 812 de HULS)        | 10 |
|    |   | Volatil silicone (D.C. Fluid 245) .....                       | 8  |
| 30 | B | Eau .....   | 45 |
|    |   | Sulfate de magnésium .....                                    | 2  |
|    |   | Glycérol .....  | 3  |
|    |   | Amidon de maïs .....  | 10 |
|    | C | Préparation gélifiée F26 .....                                | 10 |

On prépare cette crème comme indiqué dans les exemples précédents. On obtient une crème blanche, onctueuse, fraîche à l'application.

35



EXEMPLE F32 à F34 : GELS DEMAQUILLANTS RINCABLES A L'EAUEXEMPLE F :

|    |  | 32   | 33  | 34   |
|----|--|------|-----|------|
| 5  | A PA1 .....  | 0,25 | 1,5 | 0,25 |
|    | PA2 .....  | 0,75 | 0   | 0,75 |
|    | Polymères de l'exemple 2 .....   | 1    | 1,5 | 1    |
|    | Huile de vaseline .....  | 2    | 3   | 2    |
|    | Huile de jojoba .....  | 78   | 78  | 71   |
| 10 | Silicone volatile (D.C. 245) .....   | 0    | 0   | 5    |
|    | B Octyldodécyléther oxyéthyléné (25 OE)<br>(EMALEX OD 25 de NIPHON EMULSION) | 5    | 4   | 5    |
|    | Eau .....  | 5    | 4   | 5    |
|    | Glycérol .....   | 4    | 4   | 5    |
| 15 | Oléate de sorbitan oxyéthyléné (40 OE)<br>(ARLATONE T de ICI)                | 4    | 4   | 4    |
|    | Décyléther de glucoside .....  | 0    | 0   | 1    |
|    | (ORAMIX NS 10 de SEPPIC) .....   | 0    | 0   | 1    |

- 20 On prépare ces gels par introduction lente de la phase A chauffée à 60° dans la phase B fondue. On agite fortement jusqu'à l'obtention du gel qui est rapidement refroidi sous faible agitation.

- 25 Les gels obtenus, riches en huile de jojoba, sont particulièrement confortables à utiliser. Lors de l'utilisation, on les applique sur peau sèche ou humide, on masse légèrement pour résorber le maquillage puis on rince à l'eau.

EXEMPLES F 35 : GEL DEMAQUILLANT :

|    |                                   |      |
|----|-----------------------------------|------|
| 30 | A PA1 .....                       | 0,25 |
|    | PA2 .....                         | 0,75 |
|    | Polymères de l'exemple 2 .....    | 1    |
|    | Huile de vaseline .....           | 2    |
| 35 | Huile de jojoba .....             | 72   |
|    | Silicone volatil (D.C. 245) ..... | 5    |

-24-

|   |   |  |   |
|---|---|--|---|
| 5 | B | Octyldodécyléther oxyéthyléné (20 OE)  | 5 |
|   |   | (EMALEX OD 20 de NIHON EMULSION)       |   |
|   |   | Eau .....                              | 5 |
|   |   | Glycérol .....                         | 5 |
|   |   | Oléate de sorbitan oxyéthyléné (40 OE) | 4 |
|   |   | (ARLATONE T de ICI)                    |   |

Le mode opératoire est le même que pour les exemples précédents.  
Le gel obtenu a les mêmes propriétés.

10

EXEMPLE F36 à F39 : GELS DEMAQUILLANTS :

| <u>EXEMPLE F :</u> |  | 36   | 37    | 38   | 39    |
|--------------------|--|------|-------|------|-------|
| 15                 | A PA1 .....                              | 0,4  | 0,07  | 0,25 | 0,25  |
|                    | PA2 .....                                | 1,25 | 0,215 | 0,75 | 0,75  |
|                    | Polymères de l'exemple 2 .....           | 1,65 | 0,285 | 1    | 1     |
|                    | Huile de vaseline .....                  | 3,3  | 72    | 7    | 35,26 |
|                    | Huile de jojoba .....                    | -    | 15,15 | 10   | 1     |
| 20                 | Isoparaffine hydrogénée                  |      |       |      |       |
|                    | (Parleam de NIPPON OIL) .....            | 37,7 | -     | -    | -     |
|                    | Palmitate d'éthyl-2 hexyle               |      |       |      |       |
|                    | (Céraphyl 368 de MALLINCKRODT) .....     | 37,7 | 5,7   | 60   | 30,5  |
|                    | Stéaryl octanoate et isopropyl myristate | -    | -     | -    | -     |
| 25                 | (90/10) (DUB liquide 85 IP des           |      |       |      |       |
|                    | STEARINERIES DUBOIS)                     |      |       |      |       |
|                    | Silicone volatile (D.C. Fluid 245)       | -    | -     | -    | 10    |
|                    | Parfum                                   | -    | -     | -    | 0,2   |
|                    | B Octyldodécyléther oxyéthyléné (25 OE)  | 4,8  | 1,43  | 5    | 4,5   |
| 30                 | (EMALEX OD 25 de NIHON EMULSION)         |      |       |      |       |
|                    | Eau .....                                | 5,7  | 1,14  | 5    | 4,5   |
|                    | Glycérol .....                           | 3,8  | 1,71  | 6    | 6     |
|                    | Butylène 1,3 glycol .....                | -    | 1,14  | -    | -     |
|                    | Oléate de sorbitan oxyéthyléné (40 OE)   | 3,8  | 1,14  | 4    | 4     |
| 35                 | (ARLATONE T de ICI)                      |      |       |      |       |
|                    | Antioxydant .....                        | -    | 0,01  | -    | 0,04  |

-25-

Ces gels sont préparés selon le mode opératoire décrit précédemment.

On obtient des gels de démaquillage particulièrement confortables à utiliser, permettant rapidité et efficacité du démaquillage. Ces gels, testés sur les utilisatrices, ont été appréciés favorablement.

A titre d'exemple, le gel F39 a été jugé sur un panel de 16 femmes qui l'ont trouvé facile et rapide à appliquer, qui ont jugé son pouvoir démaquillant très bon et qui ont constaté une impression de confort après démaquillage (absence de film gras, peau douce et nette).

EXEMPLE F40 : MASQUE HYDRATANT RINCABLE

|    |   |  |     |
|----|---|--|-----|
| 15 | A | PA1 .....  | 0,5 |
|    |   | PA2 .....  | 1,5 |
|    |   | Polymères de l'exemple 2 .....                                   | 2   |
|    |   | Huile de vaseline .....  | 25  |
|    |   | Huile d'amande d'abricot .....                                   | 10  |
| 20 |   | Silicone volatil (D.C. FLUID 245) .....                          | 20  |
|    | B | Eastman AQ 55 S polymer (Polyester, Polyisophtalate) .....       | 2   |
|    |   | Octyldodécyléther oxyéthyléné (25 OE)                            |     |
|    |   | (EMALEX OD 25 de NIHON EMULSION) .....                           | 7   |
|    |   | Eau .....  | 7   |
| 25 |   | Glycérol .....   | 24  |
|    |   | Cléate de sorbitan oxyéthyléné (40 OE) (ARLATONE T de ICI) ..... | 1   |

On prépare ce masque selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour les gels démaquillants.

On obtient un gel translucide que l'on applique en masque sur le visage. Après 5 à 10 minutes d'application, on rince à l'eau

EXEMPLE F 41 : GEL POUR LE CORPS A BASE D'HUILES

Préparation gélifiée pour peaux sèches riche en huiles émolientes, pénétrant bien et ne laissant pas de film gras sur la peau. Cette

-26-

composition présente l'avantage de ne pas devoir être rincée après application, tout en contenant un fort taux d'huile.

EXEMPLE F 42 : GEL CAPILLAIRE A RINCER APRES APPLICATION.

5

Ce gel nourrit et gaine le cheveu et améliore le coiffage.

Les formulations sont les suivantes :

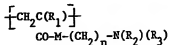
| 10 | EXEMPLE F   | 41   | 42  |
|----|---|------|-----|
|    | PA1 .....   | 0,25 | 0,5 |
|    | PA2 .....   | 0,75 | 2   |
| 15 | Polymères suivant Exemple 2 .....                     | 1    | 2,5 |
|    | triglycérides d'acides caprique et caprylique .....   | 7    | -   |
|    | (Miglyol 812 - HULS FRANCE)                           |      |     |
|    | Dicaprylate de propylène glycol .....                 | 20   | -   |
|    | (Crodamol PC - Croda) .....                           |      |     |
| 20 | Néopentanoate d'isostéaryle .....                     | 6    | -   |
|    | (Céraphyl 375 - Mallinckrodt)                         |      |     |
|    | Squalane (Johan Martens) .....                        | 6    | 9   |
|    | Diisopropyl dimerdilinoléate .....                    |      | 15  |
|    | (Schercemol DID-SCHER)                                |      |     |
| 25 | Volatil silicone (D4) .....                           | 30   | -   |
|    | (Dow Corning Fluid 244)                               |      |     |
|    | Volatil silicone (D5) .....                           | 20   | 48  |
|    | (Dow Corning Fluid 245)                               |      |     |
|    | Gomme de silicone .....                               | -    | 3   |
| 30 | (Dow Corning QC F2 - 1671)                            |      |     |
|    | Octyl dodécyl éther d'oxyde d'éthylène (25 OE) ....   | 2    | 4   |
|    | (EMALEX-OD-25 de NIHON EMULSION)                      |      |     |
|    | Eau .....   | 3    | 5   |
|    | Glycérol .....  | 4    | 7   |
| 35 | Oléate de sorbitan oxyéthylé (40 OE) (ARLATONE T ICI) | -    | 4   |

REVENDICATIONS

1. Utilisation en association, comme agents épaississants des huiles, dans une composition cosmétique comprenant une phase huileuse, d'au  
5 moins un premier copolymère comprenant des motifs dérivés d'au moins un monomère lipophile et des motifs A dérivés d'au moins un monomère hydrophile comprenant au moins un groupement acide carboxylique ou sulfonique, et d'au moins un second copolymère comportant des motifs dérivés d'au moins un monomère lipophile et des motifs B dérivés d'au moins un monomère hydrophile  
10 comprenant au moins un groupement amine, amide, alcool ou éther, lesdits premier et second copolymères ayant une masse moléculaire non inférieure à 100 000.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans lesdits premier et second copolymères, la proportion pondérale des  
15 motifs dérivés du monomère lipophile est au moins égale à 50 %.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que dans lesdits premier et second copolymères, la proportion pondérale des motifs A et des motifs B, respectivement, est au moins égale à 2 %.
4. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait  
20 que lesdits motifs A sont dérivés d'au moins un monomère choisi parmi les acides carboxyliques insaturés et leurs dérivés et les acides sulfoniques insaturés.
5. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que lesdits acides carboxyliques insaturés et leurs dérivés  
25 comprennent :
- les monoacides carboxyliques insaturés,
  - et les diacides carboxyliques insaturés, leurs monoesters et leurs monoamides.
6. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par  
30 le fait que lesdits monoacides carboxyliques insaturés sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique, et/ou que lesdits diacides sont choisis parmi l'acide maléique et l'acide itaconique, et/ou que lesdits monoesters ou monoamides dérivent respectivement d'alcools ou d'amines ayant de 1 à 22 atomes de carbone.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 4,  
35 caractérisée par le fait que lesdits acides sulfoniques insaturés sont

choisis parmi l'acide acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonique et le méthacrylate de 2-sulfoéthyle.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits motifs B dérivés d'au moins un monomère hydrophile comprenant un groupement amine répondent à la formule :



dans laquelle :

- 10 - M représente -O- ou -NH-,
  - R<sub>1</sub> représente -H ou -CH<sub>3</sub>,
  - n est un nombre de 2 à 20,
  - R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représente indépendamment -H ou un groupement hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone.
9. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que lesdits motifs B sont dérivés de monomères choisis parmi le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de diéthylaminoéthyle et le N-diméthylaminopropyl méthacrylamide.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits motifs B sont dérivés d'au moins un monomère hydrophile insaturé comprenant un groupement amide, choisis parmi l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, la N-vinyl pyrrolidone et le diacétone acrylamide.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits copolymères ont une masse moléculaire au moins égale à 200 000.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les proportions pondérales relatives desdits premier et second copolymères dans ladite association, sont dans l'intervalle de 10:90 à 90:10 et en particulier dans l'intervalle de 25:75 à 75:25.
13. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la concentration totale desdits premier et second copolymères dans ladite composition est inférieure à 10 % et en particulier inférieure à 5 % en poids.

-29-

14. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la concentration totale desdits copolymères est supérieure à 0,1 % en poids.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite phase huileuse comprend des hydrocarbures, des triglycérides, ou des esters d'acide et/ou d'alcool à longue chaîne.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'on dissout chaque copolymère dans une partie de l'huile, ou du mélange d'huiles, à épaissir, et que l'on mélange ensuite les deux solutions obtenues.

17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée par le fait que l'on ajoute les ingrédients oléosolubles de la composition, avant ou après addition du copolymère, à l'une et/ou à l'autre partie de l'huile, avant d'effectuer ledit mélange.

18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'on introduit en outre dans ladite phase huileuse un agent correcteur de rhéologie.

19. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit agent correcteur de rhéologie est un agent amphiphile non ionique.

20. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit agent amphiphile a une valeur de HLB comprise entre 12 et 40.

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée par le fait que ledit correcteur de rhéologie est choisi parmi :

- les esters d'acides gras et de sorbitan polyoxyéthyléné,
- les esters d'acides gras et de glycérol polyoxyéthyléné,
- les esters d'acides gras et de propylène glycol polyoxyéthyléné,
- les alkyl éthers polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés,
- les alkyl phényl éthers polyoxyéthylénés ou polyoxypropylénés,
- les alcools de Guerbet polyoxyéthylénés.

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée par le fait que ledit agent amphiphile est utilisé sous forme hydratée.

-30-

23. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit agent amphiphile est utilisé en présence, en outre, d'un alcool soluble dans l'eau.

24. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle  
5 comporte une phase huileuse épaissie telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 23.

25. Composition cosmétique selon la revendication précédente, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent correcteur de rhéologie.

10 26. Composition cosmétique selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit agent correcteur de rhéologie est tel que défini dans l'une quelconque des revendications 19 à 23.

27. Composition cosmétique selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ladite phase huileuse contient (%) en poids  
15 total 100 %) :

- mélange épaississant de copolymères : 0,5-10 % (de préférence 2-4 %)
- agent amphiphile non ionique : 1-10 % (de préférence 4-6 %)
- eau : 1-10 % (de préférence 4-6 %)
- 20 - huile(s) : 55-95 % (de préférence 75-85 %)
- et facultativement : alcool soluble dans l'eau : 1-10 % (de préférence 2-6 %).

28. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, caractérisée par le fait qu'elle est sous forme  
25 d'émulsion.

30

35



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00734

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>5</sup>

A61K 7/48 A61K 7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

5

IPC

A61K

C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages             | Relevant to claim No.    |
|-----------|--|--------------------------|
| X         | EP, A, 0406042 (L'OREAL)<br>2 January 1991<br>see the whole document                           | 1-7, 10-21,<br>24-26, 28 |
| A         | EP, A, 0140274 (RÖHM GmbH)<br>8 May 1985,<br>see page 4, line 20 - page 9, line 9              | 1-3, 8, 9, 17            |
| A         | EP, A, 0268164 (B.F. GOODRICH CO.)<br>25 May 1988<br>see claims                                | 1, 18, 24, 28            |
| A         | FR, A, 2238474 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD)<br>21 February 1975,<br>see the whole document | 1, 18, 24, 28            |
|           | ---<br>-/--<br>---   |                          |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1992 (12.11.92)

Date of mailing of the international search report

07 December 1992 (07.12.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/FR 92/00734

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | FR, A, 2305969 (HENKEL)<br>29 october 1976<br>see claims                           | 1, 24, 28             |
| A         | FR, A, 2305967 (HENKEL)<br>29 October 1976<br>see claims                           | 1, 24, 28             |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9200734

SA 63079

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 03/11/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A- 0406042                             | 02-01-91            | LU-A- 87534                | 18-02-91            |
|   |                     | CA-A- 2018628              | 09-12-90            |
|   |                     | JP-A- 3079655              | 04-04-91            |
| EP-A- 0140274                             | 08-05-85            | DE-A- 3339103              | 09-05-85            |
|   |                     | JP-A- 60110790             | 17-06-85            |
|   |                     | US-A- 4968444              | 06-11-90            |
| EP-A- 0258164                             | 25-05-88            | JP-A- 63185438             | 01-08-88            |
|   |                     | US-A- 5004598              | 02-04-91            |
| FR-A- 2238474                             | 21-02-75            | None                       |                     |
| FR-A- 2305969                             | 29-10-76            | DE-A- 2514100              | 07-10-76            |
|   |                     | AT-B- 341678               | 27-02-78            |
|   |                     | GB-A- 1480574              | 20-07-77            |
|   |                     | JP-A- 51121528             | 23-10-76            |
|   |                     | NL-A- 7602112              | 01-10-76            |
|   |                     | US-A- 4057623              | 08-11-77            |
| FR-A- 2305967                             | 29-10-76            | DE-A- 2514098              | 14-10-76            |
|   |                     | AT-B- 341679               | 27-02-78            |
|   |                     | GB-A- 1489034              | 19-10-77            |
|   |                     | JP-A- 51121527             | 23-10-76            |
|   |                     | NL-A- 7602111              | 01-10-76            |
|   |                     | US-A- 4057624              | 08-11-77            |

EP-A- 0406042

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82



III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS<sup>14</sup>(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA  
DEUXIEME FEUILLE)

| Catégorie * | Identification des documents cités, <sup>15</sup> avec indication, si nécessaire<br>des passages pertinents <sup>17</sup> | No. des revendications<br>visées <sup>16</sup> |
|-------------|---|--|
| A           | FR,A,2305969 (HENKEL) 29 octobre<br>1976, voir revendications<br>----   | 1,24,28  |
| A           | FR,A,2305967 (HENKEL) 29 octobre<br>1976, voir revendications<br>-----  | 1,24,28  |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200734  
SA 63079

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02/12/92.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et s'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevets(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|--|------------------------|
| EP-A- 0406042                                   | 02-01-91               | LU-A- 87534                              | 18-02-91               |
|   |                        | CA-A- 2018528                            | 09-12-90               |
|   |                        | JP-A- 3079655                            | 04-04-91               |
| EP-A- 0140274                                   | 08-05-85               | DE-A- 3339103                            | 09-05-85               |
|   |                        | JP-A- 60110790                           | 17-06-85               |
|   |                        | US-A- 4968444                            | 06-11-90               |
| EP-A- 0268164                                   | 25-05-88               | JP-A- 63185438                           | 01-08-88               |
|   |                        | US-A- 5004598                            | 02-04-91               |
| FR-A- 2238474                                   | 21-02-75               | Aucun                                    |                        |
| FR-A- 2305969                                   | 29-10-76               | DE-A- 2514100                            | 07-10-76               |
|   |                        | AT-B- 341678                             | 27-02-78               |
|   |                        | GB-A- 1480574                            | 20-07-77               |
|   |                        | JP-A- 51121528                           | 23-10-76               |
|   |                        | NL-A- 7602112                            | 01-10-76               |
|   |                        | US-A- 4057623                            | 08-11-77               |
| FR-A- 2305967                                   | 29-10-76               | DE-A- 2514098                            | 14-10-76               |
|   |                        | AT-B- 341679                             | 27-02-78               |
|   |                        | GB-A- 1489034                            | 19-10-77               |
|   |                        | JP-A- 51121527                           | 23-10-76               |
|   |                        | NL-A- 7602111                            | 01-10-76               |
|   |                        | US-A- 4057624                            | 08-11-77               |

REV. FORM. 0001

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82